

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050120

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 011 004.2

Filing date: 06 March 2004 (06.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 March 2005 (09.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



EP/05/50120

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 011 004.2

Anmeldetag: 06. März 2004

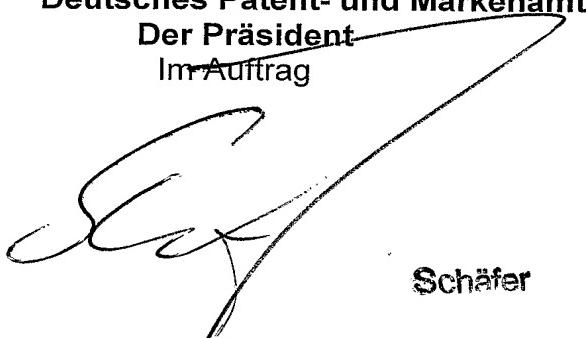
Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen haltiger Polyurethanzusammensetzungen

IPC: C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



A large, handwritten signature in black ink, which appears to be "Schäfer", is written over a diagonal line. The name "Schäfer" is printed in a smaller, sans-serif font below the signature.

Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen haltiger Polyurethanzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen

5 haltiger Polyurethanzusammensetzungen, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, derartige Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Pulverlackbeschichtungen, die zu hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen Lackfilmen vernetzen.

10 Bei Raumtemperatur feste, extern oder intern blockierte Polyisocyanate stellen wertvolle Vernetzer für thermisch vernetzbare Polyurethan (PUR)-Pulverlackzusammensetzungen dar.

So beschreibt z. B. die DE-OS 27 35 497 PUR-Pulverlacke mit hervorragender Witterungs- und Wärmestabilität. Die Vernetzer, deren Herstellung in der DE-OS 27 12 931 beschrieben

15 wird, bestehen aus ϵ -Caprolactam blockiertem Isocyanuratgruppen enthaltendem Isophorondiisocyanat. Es sind auch Urethan-, Biuret- oder Harnstoffgruppen haltige Polyisocyanate bekannt, deren Isocyanatgruppen ebenfalls blockiert sind.

Der Nachteil dieser extern blockierten Systeme besteht in der Abspaltung des

20 Blockierungsmittels während der thermischen Vernetzungsreaktion. Da das Blockierungsmittel somit in die Umwelt emittieren kann, müssen aus ökologischen und arbeitshygienischen Gründen besondere Vorkehrungen zur Reinigung der Abluft und/oder Wiedergewinnung des Blockierungsmittels getroffen werden. Zudem weisen die Vernetzer eine geringe Reaktivität auf. Es sind Härtungstemperaturen oberhalb von 170 °C erforderlich.

25

Die DE-OS 30 30 539 und DE-OS 30 30 572 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen haltigen Polyadditionsverbindungen, deren terminale Isocyanatgruppen mit Monoalkoholen oder Monoaminen irreversibel blockiert sind. Nachteilig sind insbesondere die Ketten abbrechenden Bestandteile der Vernetzer, die zu geringen Netzwerkdichten der 30 PUR-Pulverlackbeschichtungen und damit zu mäßigen Lösemittelbeständigkeiten führen.

Hydroxylgruppen terminierte, Uretdiongruppen haltige Polyadditionsverbindungen sind Gegenstand der EP 0 669 353. Sie weisen aufgrund ihrer Funktionalität von zwei eine verbesserte Resistenz gegenüber Lösemitteln auf. Den Pulverlackzusammensetzungen auf Basis dieser Uretdiongruppen haltigen Polyisocyanate ist gemeinsam, dass sie bei der 5 Härtungsreaktion keine flüchtigen Verbindungen emittieren. Allerdings liegen die Einbrenntemperaturen mit mindestens 180 °C auf hohem Niveau.

Der Einsatz von Amidinen als Katalysatoren in PUR-Pulverlackzusammensetzung wird in der EP 0 803 524 beschrieben. Diese Katalysatoren führen zwar zu einer Erniedrigung der 10 Aushärtungstemperatur, zeigen aber eine beträchtliche Vergilbung, die im Beschichtungsbereich allgemein unerwünscht ist. Ursache dieser Vergilbung sind vermutlich die reaktiven Stickstoffatome in den Amidinen. Diese können sich mit Luftsauerstoff zu N-Oxiden umsetzen, die für die Verfärbung verantwortlich sind.

15 In der EP 0 803 524 werden auch andere Katalysatoren erwähnt, die bislang für diesen Zweck verwendet wurden, ohne aber eine besondere Wirkung auf die Aushärtetemperatur zu zeigen. Dazu gehören die aus der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).

20

In der WO 00/34355 werden Katalysatoren auf der Basis von Metallacetylacetonaten, z. B. Zinkacetylacetonat, beansprucht. Solche Katalysatoren sind tatsächlich in der Lage, die Aushärtungstemperatur von Uretdiongruppen haltigen Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen zu erniedrigen (M. Gedan-Smolka, F. Lehmann, D. Lehmann „New catalysts for 25 the low temperature curing of uretdione powder coatings“ *International Waterborne, High solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans, 21 - 23. 2. 2001*).

Pulverlackzusammensetzungen werden nach der Herstellung im Regelfall gemahlen und gesiebt. Die resultierenden Teilchen des Pulvers (üblicherweise 5 - 200 µm) dürfen auch bei 30 Lagerung nicht zusammenbacken, da sonst die Sprühaufladung gestört wäre. Um diese physikalische Lagerstabilität zu gewährleisten ist daher ein Glasübergangspunkt der

Pulverlackzusammensetzungen von minimal 40 – 50 °C erforderlich. Pulverlackzusammensetzungen mit einem solchen Glasübergangspunkt schmelzen in der Regel aber erst bei Temperaturen zwischen 90 und 130 °C auf.

- 5 Daher sind alle Katalysatoren, die zu hochreaktiven Pulverlackzusammensetzungen führen, nur schwierig in die Pulverlackzusammensetzungen einzubringen. Dies liegt daran, dass die Verarbeitungstemperatur (Extrusionstemperatur) und die Aufschmelztemperatur der Pulverlackzusammensetzungen sehr nahe an der Reaktionstemperatur (130 - 150 °C) liegen. Während der Extrusion kann es zu unerwünschten Vorvernetzungen kommen oder aber die Pulverlackzusammensetzung härtet auf dem Substrat aus, bevor sie eine einheitliche Oberfläche bilden konnte. In beiden Fällen kommt es zu unerwünschten Oberflächenstörungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zur Herstellung von festen 15 hochreaktiven Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen zu finden, die sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aushärten lassen, sich insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen sowie von hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen Pulverlackbeschichtungen eignen aber keine ausgeprägten Oberflächenstörungen zeigen.

Überraschend wurde gefunden, dass die Einbringung von hochwirksamen Katalysatoren in Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen zu einem späteren Zeitpunkt als zu Beginn des Mischvorgangs bei Temperaturen von 70 bis 170 °C zu hochreaktiven Zusammensetzungen, insbesondere Pulverlackzusammensetzungen führt, die nach der Aushärtung auf dem Substrat keine oder nur geringfügige Oberflächenstörungen zeigen.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer festen, hochreaktiven Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzung, durch Mischen von

A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, 30 aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 C,

und

B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,

5 C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators

C1) der Formel $M(OR^1)_n(OR^2)_m(OR^3)_o(OR^4)_p(OR^5)_q(OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 – 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können,

15 und/oder

C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

20 und/oder

C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter

Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ 5 ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und/oder

10 C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel Mⁿ⁺ (acac)_n, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit n = 1-6, und acac als Bis-(2,4-pentandionato),

15 C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel [PR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵]⁻, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ 20 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

25 so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

- D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt,
- E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem 5 Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
- F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,

in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Kneter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) der bereits teilweise oder vollständig im 10 Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B), D), E) und/oder F), nachträglich dem Mischaggregat zugegebenen und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung.

- Erfindungswesentlich ist die Einbringung eines hochwirksamen Katalysators C) in eine 15 Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzung in ein Mischaggregat, wobei die Zugabe
- a) in einem bestimmten Bereich, bevorzugt nach 10, 20, 30 bis 90 %, 40 – 80 %, 55 – 75 %, der Gesamtlänge des Mischaggregats, vorzugsweise nahe der Austrittsdüse, besonders bevorzugt etwa im letzten Drittel des Mischaggregats,
 - b) in einem bestimmten Temperaturbereich von 70 bis 170 °C der aufgeschmolzenen 20 Polyurethanzusammensetzung, vorzugsweise bei Temperaturen von 70 bis 130 °C, erfolgt.

- Gegenstand der Erfindung sind auch feste, hochreaktive Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen, erhalten durch Mischen von
- A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, 25 und

B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH/Gramm,

C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators

5 C1) der Formel $M(OR^1)_n(OR^2)_m(OR^3)_o(OR^4)_p(OR^5)_q(OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 – 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können,
15 und/oder

20 C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,
25 und/oder

30 C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome

neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und/oder

- C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel Mⁿ⁺ (acac)_n, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit n = 1-6, und acac als Bis-(2,4-pentandionato),
- C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel [PR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵]⁻, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt,

- E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
 - F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,
- 5 in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Kneter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) der bereits teilweise oder vollständig im Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B), D), E) und/oder F), nachträglich dem Mischaggregat zugegebenen und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung, sowie die Verwendung in Pulverlacken.

Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate sind wohlbekannt und werden beispielsweise in US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724 sowie EP 0 417 603 beschrieben. Ein umfassender Überblick über industriell relevante Verfahren zur Dimerisierung von

- 15 Isocyanaten zu Uretdionen liefert das J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung von Isocyanaten zu Uretdionen in Gegenwart löslicher Dimerisierungskatalysatoren wie z. B. Dialkylaminopyridinen, Trialkylphosphinen, Phosphorigsäure-triamiden oder Imdidazolen. Die Reaktion - optional in Lösemitteln, bevorzugt aber in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt - wird bei Erreichen eines gewünschten Umsatzes
- 20 durch Zusatz von Katalysatorgiften abgestoppt. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird im Anschluss durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Ist der Katalysator flüchtig genug, kann das Reaktionsgemisch im Zuge der Monomerabtrennung vom Katalysator befreit werden. Auf den Zusatz von Katalysatorgiften kann in diesem Fall verzichtet werden. Grundsätzlich ist zur Herstellung von Uretdiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten eine breite Palette von
- 25 Isocyanaten geeignet. Erfindungsgemäß werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden IPDI und HDI.

Die Umsetzung dieser Uretdiongruppen tragenden Polyisocyanate zu Uretdiongruppen aufweisenden Härtern A) beinhaltet die Reaktion der freien NCO-Gruppen mit Hydroxylgruppen haltigen Monomeren oder Polymeren, wie z. B. Polyester, Polythioethern, Polyethern, Polycaprolactamen, Polyepoxiden, Polyesteramiden, Polyurethanen oder niedermolekularen Di-, Tri- und/oder Tetraalkoholen als Kettenverlängerer und gegebenenfalls Monoaminen und/oder Monoalkoholen als Kettenabbrecher und wurde schon häufig beschrieben (EP 0 669 353, EP 0 669 354, DE 30 30 572, EP 0 639 598 oder EP 0 803 524). Bevorzugte Uretdiongruppen aufweisende Härter A) haben einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Uretdiongruppen von 6 bis 30 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84). Bevorzugt werden Polyester und monomere Dialkohole. Außer den Uretdiongruppen können die Härter auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

Bei den Hydroxylgruppen haltigen Polymeren B) werden bevorzugt Polyester, Polyether, 15 Polyacrylate, Polyurethane und/oder Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 – 200 (in mg KOH/Gramm) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30 - 150, einem mittleren Molekulargewicht von 500 - 6000 g/mol und einem Schmelzpunkt zwischen 40 und 130 °C verwendet. Solche Bindemittel sind beispielsweise in EP 669 354 und EP 254 152 beschrieben worden. Selbstverständlich können auch Mischungen solcher 20 Polymere eingesetzt werden. Die Menge an Komponente B kann, bezogen auf die Gesamtformulierung, zwischen 0 und 80 Gew.-% betragen.

Beispiele der Katalysatoren C1) sind Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumhydroxid, Berilliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, 25 Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Zinkhydroxid, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Bariummethanolat, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Bariummethanolat, Lithiumpropylalkoholat, Natriumpropylalkoholat, Kaliumpropylalkoholat, Magnesiumpropylalkoholat, Calciumpropylalkoholat, Bariumpropylalkoholat, Lithiumisopropylalkoholat, Natriumisopropylalkoholat, 30 Kaliumisopropylalkoholat, Magnesiumisopropylalkoholat, Calciumisopropylalkoholat,

Bariumisopropylalkoholat, Lithium-1-butylalkoholat, Natrium-1-butylalkoholat, Kalium-1-butylalkoholat, Magnesium-1-butylalkoholat, Calzium-1-butylalkoholat, Barium-1-butylalkoholat, Lithium-2-butylalkoholat, Natrium-2-butylalkoholat, Kalium-2-butylalkoholat, Magnesium-2-butylalkoholat, Calzium-2-butylalkoholat, Barium-2-butylalkoholat,
 5 Lithiumisobutylalkoholat, Natriumisobutylalkoholat, Kaliumisobutylalkoholat, Magnesiumisobutylalkoholat, Calziumisobutylalkoholat, Bariumisobutylalkoholat, Lithium-tert.-butylalkoholat, Natrium-tert.-butylalkoholat, Kalium-tert.-butylalkoholat, Magnesium-tert.-butylalkoholat, Calzium-tert.-butylalkoholat, Barium-tert.-butylalkoholat, Lithiumphenolat, Natriumphenolat, Kaliumphenolat, Magnesiumphenolat, Calziumphenolat und Bariumphenolat.

Beispiele für Katalysatoren C2) sind Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethyl-ammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammonium-hydroxid, Tetraoctylammonium-hydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetradecyltrihexylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammoniumhydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und Benzyltrimethylammoniumfluorid.
 20

Beispiele für Katalysatoren C3) sind Tetramethylammoniumformiat, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumpropionat, Tetramethylammoniumbutyrat, Tetramethylammoniumenzoat, Tetraethyl-ammoniumformiat, Tetraethylammoniumacetat, Tetraethylammoniumpropionat, Tetraethylammoniumbutyrat, Tetraethylammoniumbenzoat, Tetrapropylammoniumformiat, Tetrapropylammoniumacetat, Tetrapropylammoniumpropionat, Tetrapropylammoniumbutyrat, Tetrapropylammoniumbenzoat Tetrabutylammoniumformiat, Tetrabutylammoniumacetat, Tetrabutylammoniumpropionat, Tetrabutylammoniumbutyrat, und Tetrabutylammoniumbenzoat.
 25

Beispiele für Katalysatoren C5) sind Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriazolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und/oder
5 Tetrabutylphosphoniumfluorid.

Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Katalysatoren verwendet werden. Sie sind in einer Menge von 0,001 – 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 – 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und gegebenenfalls B) in der Polyurethanzusammensetzung enthalten. Die
10 Katalysatoren können Kristallwasser enthalten, wobei dieses bei der Berechnung der eingesetzten Katalysatorenmenge nicht berücksichtigt wird, d. h. die Wassermenge wird herausgerechnet.

Eine erfindungsgemäße Variante schließt die polymere Anbindung solcher Katalysatoren C)

15 an Härter A) oder Hydroxylgruppen haltige Polymere B) mit ein. So können z. B. freie Alkohol-, Thio- oder Aminogruppen der Katalysatoren mit Säure-, Isocyanat-, oder Glycidylgruppen der Härter A) oder Hydroxylgruppen haltige Polymere B) umgesetzt werden, um die Katalysatoren C) in den polymeren Verbund zu integrieren.

20 Beachtet werden muss in diesem Zusammenhang, dass die Aktivität dieser Katalysatoren in Anwesenheit von Säuren deutlich abnimmt. Zu den herkömmlichen Reaktionspartnern der Uretdion haltiger Härter gehören Hydroxylgruppen haltige Polyester. Aufgrund der Herstellungsweise von Polyestern tragen diese mitunter in geringem Umfang noch Säuregruppen. In Gegenwart von solchen Säuregruppen tragenden Polyestern bietet es sich
25 daher an, die erwähnten Katalysatoren entweder im Überschuss bezogen auf die Säuregruppen zu verwenden, oder aber reaktive Verbindungen zuzusetzen, die in der Lage sind, Säuregruppen abzufangen.

Reaktive säureabfängende Verbindungen D) sind beispielsweise Epoxyverbindungen, Carbodiimide, Hydroxyalkylamide oder 2-Oxazoline, aber auch anorganische Salze wie
30 Hydroxide, Hydrogencarbonate oder Carbonate. In Frage kommen dabei z. B. Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), EPIKOTE® 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A,

Schell), Versaticsäureglycidylester, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether, POLYPOX® R 16 (Pentaerythrittetraglycidylether, UPPC AG) sowie ander Polypoxtypen mit freien Epoxygruppen, VESTAGON® EP HA 320, (Hydroxyalkylamid, Degussa AG), aber auch Phenylbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin, 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat und Calciumcarbonat. Selbstverständlich kommen auch Mischungen solcher Substanzen in Frage. Diese reaktiven Verbindungen können in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 10 %, bevorzugt von 0,5 bis 3 %, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt werden.

Säuren, die unter E) genannt werden, sind alle Stoffe, fest oder flüssig, organisch oder anorganisch, monomer oder polymer, die die Eigenschaften einer Brönstedt- oder einer Lewissäure besitzen. Als Beispiele seien genannt: Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoësäure, Malonsäure, Terephthalsäure, aber auch Copolyester oder Copolyamide mit einer Säurezahl von mindestens 20. Für die Pulverlackherstellung können die in der Pulverlacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe F) wie Verlaufsmittel, z. B. Polysilicone oder Acrylate, Lichtschutzmittel z. B. sterisch gehinderte Amine, oder andere Hilfsmittel, wie sie z. B. in EP 669 353 beschrieben wurden, in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Füllstoffe und Pigmente wie z. B. Titandioxid können in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung zugesetzt werden.

20

Optional können zusätzliche Katalysatoren, wie sie in der Polyurethanchemie bereits bekannt sind, enthalten sein. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, in Mengen von 0,001-1 Gew.-%.

25

Herkömmliche Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzungen lassen sich unter normalen Bedingungen (DBTL-Katalyse) erst ab 180 °C aushärten. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können Niedrigtemperatur härtenden Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzungen erhalten werden, die nicht nur bei maximal 160 °C ausgehärtet werden können (auch geringere Aushärtungstemperaturen sind durchaus möglich), sondern zusätzlich nur geringe bis gar keine Oberflächenstörungen zeigen.

Erfnungsgemäß wird die Homogenisierung aller Bestandteile zur Herstellung einer Polyurethanzusammensetzung in geeigneten Mischaggregaten, wie z. B. beheizbaren Knetern, insbesondere Intensiv-Kneter, oder Intensiv-Mischer, statische Mischer, vorzugsweise jedoch 5 in Extrudern, durchgeführt, wobei Temperaturobergrenzen von 170 °C nicht überschritten werden sollten. Von prinzipieller Natur ist die Tatsache, dass kurzzeitige, möglichst geringe thermische Belastung im Zusammenspiel mit der Mischwirkung der Aggregate ausreicht, um die Bestandteile und den Katalysator homogen zu vermischen, ohne dass Reaktion oder Zersetzung erfolgt. Kurzzeitig bedeutet, dass die Verweilzeit der Einsatzstoffe in den oben genannten Aggregaten üblicherweise 3 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt 3 Sekunden bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 5 bis 180 Sekunden beträgt. Als Aggregate sind Extruder wie Ein- oder Mehrschneckenextruder, insbesondere Zweischneckenextruder, Planetwalzenextruder oder Ringextruder für das erfundungsgemäße Verfahren besonders geeignet und werden bevorzugt verwendet. Erfindungswesentlich ist jedoch wie oben erwähnt 15 die Einbringung eines hochwirksamen Katalysators C) in eine Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzung in ein Mischaggregat, wobei die Zugabe a) in einem bestimmten Bereich bevorzugt nach 10, 20, 30 bis 90 %, 40 – 80 %, 55 – 75 % der Gesamtlänge des Mischaggregats, vorzugsweise nahe der Austrittsdüse, besonders bevorzugt etwa im letzten Drittel des Mischaggregats,

20 b) in einem bestimmten Temperaturbereich von 70 bis 170 °C der aufgeschmolzenen Polyurethanzusammensetzung, vorzugsweise bei möglichst niedrigen Temperaturen von 70 bis 130 °C, erfolgt.

Der Mischung nachgeschaltete Abkühlung kann im selben Reaktionsteil integriert sein, in 25 Form einer mehrgehäusigen Ausführungsform wie bei Extrudern oder Conterna-Maschinen. Eingesetzt werden können außerdem auch Rohrbündel, Rohrschlangen, Kühlwalzen, Luftförderer und Transportbänder aus Metall.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren in einem Extruder durchgeführt. 30 Die Einmischung des Katalysators während der Extrusion kann folgendermaßen variiert werden:

Die Polyurethanzusammensetzung wird als Feststoff in eines der ersten Gehäuse eines gleichläufigen Zweischneckenextruders dosiert. Der Katalysator wird fest- oder flüssig in eines der hinteren Gehäuse eingespeist.

Der Extruder besitzt separat temperierbare Gehäuse (heizbar und kühlbar). Das Gehäuse, in

5 das die Polyurethanzusammensetzung dosiert wird, wird gekühlt (typisch wären 20 bis 90 °C).

Das folgende Gehäuse wird knapp über den Schmelzpunkt der Mischung temperiert. Alle folgenden Gehäuse werden in der Temperatur etwas darüber gehalten (40 bis 150 °C). Die Austrittstemperatur liegt knapp oberhalb der Temperatur der letzten Gehäuse (40 bis 170 °C).

Der Katalysator wird, je nach Menge, über ein Rohr, oder eine Düse in eines der Gehäuse dosiert, die dem Extruderaustritt nahe liegen (dies entspricht etwa 70% der Extruderlänge).

10 Die Extruderdrehzahl liegt bei 100 bis 400 Upm.

Das austretende Produkt wird schnell abgekühlt (z.B. über einen Kühlwalzenstuhl oder ein Kühlband) und gesammelt.

Der Schneckenaufbau ist so gewählt, dass eine schnelle homogene Verteilung des

15 Katalysators ermöglicht wird. Bei den Schneckeelementen können, je nach Aggregatzustand, Menge und Thermolabilität des Katalysators, verschiedene Elemente kombiniert werden (z. B. Förderelemente unterschiedlicher Steigung und Gangtiefe, Knetblöcke etc.).

Denkbar ist es, zunächst alle Bestandteile, außer des Katalysators, in einem Extruder zu homogenisieren und dann in einem zweiten Extrusionsschritt den Katalysator einzumischen.

20 Auch ist es möglich, erst den Säurefänger D) und danach den Katalysator C) während des Extrudierens einzumischen, oder aber sowohl den Katalysator C) als auch den Säurefänger D) gleichzeitig.

Die Konfektionierung wird je nach Viskosität des den Intensivkneter- oder die

25 Nachreaktionszone verlassenden Produktes zunächst durch weitere Abkühlung mittels entsprechender vorgenannter Gerätschaften auf eine geeignete Temperatur gebracht. Dann erfolgt die Pastillierung oder aber eine Zerkleinerung in eine gewünschte Partikelgröße mittels Walzenbrecher, Stiftmühle, Hammermühle, Sichermühle, Schuppwalzen oder Ähnlichem.

30 Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers

auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, oder elektrostatisches Wirbelsintern erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 4 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 120 bis 220 °C, vorzugsweise 6 bis 30 Minuten bei 120 bis 180 °C erhitzt.

5

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

Einsatzstoffe	Produktbeschreibung, Hersteller
VESTAGON BF 1320	Härter, Degussa AG, Coatings & Colorants, Uretdion-Gehalt: 13,8 %, Schmp.: 99-112 °C, T _G : 87 °C
CRYLCOAT 240	OH-Polyester, OH-Zahl: 24,5; SZ: 3,3; UCB
ARALDIT PT 810	Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), Vantico
KRONOS 2160	Titandioxid, Kronos
RESIFLOW PV 88	Verlaufsmittel, Worlee
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid, WG: 68, Aldrich

- 10 OH-Zahl: Verbrauch mg KOH/g Polymer; SZ: Säurezahl, Verbrauch mg KOH/g Polymer
Schmp.: Schmelzpunkt; T_G: Glasübergangspunkt; WG: Wassergehalt in Gew.-%

- Allgemeine Herstellungsvorschrift für die Polyurethanzusammensetzung:
Die zerkleinerten Einsatzstoffe - Härter, hydroxyfunktionelle Polymere, Säurefänger,
15 Verlaufsmittel - werden in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder homogenisiert.

- Die fertige Mischung wird pulverförmig über eine Feststoff-Dosierwaage kontinuierlich in einen gleichläufigen Zweischneckenextruder eingespeist.
20 Die Durchsatzmenge beträgt dabei 2,0 kg/h (DSK 25).
Der Extruder besitzt separat temperierbare Gehäuse (heizbar und kühlbar).

Gehäuse 1 wird auf Raumtemperatur temperiert, Gehäuse 2 wird auf 95 bis 115 °C beheizt, die folgenden Gehäuse werden auf 120 bis 130 °C temperiert. Der Katalysator wird flüssig, bei Raumtemperatur, in ein Gehäuse nach 70 % der Extruderlänge, dosiert.

Die Austrittstemperatur des Produktes liegt bei 121 bis 135 °C.

- 5 Die Extruderdrehzahl liegt bei ca. 200 Upm.

Die austretende, weiße Schmelze wird auf einem Kühlwalzenstuhl abgekühlt und anschließend gesammelt.

Herstellung eines Pulverlacks:

- 10 Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftsmühle auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektrostatischen Pulverspritzanlage bei 60 KV auf entfettete Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank eingebrannt.

- 15 Pulverlack-Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%, außer bei OH/UD):

Beispiele	VESTAGON BF 1320	Crylcoat 240	TBAH	Zugabe des Katalysators TBAH	OH/UD
1	11,27	45,23	1,00	nach 70% der Extruderlänge	1,00 : 0,75
V1*	11,27	45,23	1,00	Am Anfang (0%) der Extruderlänge	1,00 : 0,75

* nicht erfundungsgemäße Vergleichsbeispiele

OH/UD: Verhältnis OH-Gruppen zu Uretdiongruppen (Mol:Mol)

- 20 Zusätzlich wurden in jeder der Formulierungen 40,0 Gew.-% KRONOS 2160, 1,0 Gew.-% RESIFLOW PV 88 und 1,5 Gew.-% Araldit PT 810 eingesetzt.

Ergebnisse der Aushärtung nach 30 min bei 160 °C:

Beispiele	Erichsen-	Glanz	Bemerkung
------------------	------------------	--------------	------------------

	tiefung [mm]	60° [Skalenteile]	
1	> 10,0	74	ausgehärtet, guter Verlauf
V1*	9,0	2	ausgehärtet, rauhe Oberfläche

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu glänzenden Pulverlacken ohne Oberflächenstörungen, während das nicht erfindungsgemäße Verfahren deutliche Störungen der Pulverlackoberfläche nach sich zieht.

5

- (Erichsentiefung nach DIN 53 156
Glanzgradbestimmung nach Iso-Nr. 2813

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer festen, hochreaktiven Uretdiongruppen haltigen Polyurethan zusammensetzung, durch Mischen von

- 5 A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C,)

10 und

- B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,

- C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators

- 15 C1) der Formel $M(OR^1)_n(OR^2)_m(OR^3)_o(OR^4)_p(OR^5)_q(OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 – 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können,
20 und/oder

- 25 C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder

Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH oder F bedeutet,

und/oder

- 5 C3) der Formel [NR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵COO]⁻, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,
- 15 und/oder
- 10 C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel Mⁿ⁺ (acac)_n, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit n = 1-6, und acac als Bis-(2,4-pentandionato),
- 20 C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel [PR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵]⁻, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-,

Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

- D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt,
- E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
- F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,
in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Kneter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) der bereits teilweise oder vollständig im Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B), D), E) und/oder F), nachträglich dem Mischaggregat zugegebenen und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung.

15

20

25

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente C) nach 10 bis 90 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente C) nach 20 bis 90 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente C) nach 30 bis 90 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

10 5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente C) nach 40 bis 80 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

15 6. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente C) nach 55 bis 75 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

20 7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Temperatur bei Zugabe der Komponente C) 70 bis 170 °C beträgt.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente A) auf den Polyisocyanaten ausgewählt aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und/oder Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) basiert.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Hydroxylgruppen haltige Verbindungen der Komponente A) Polyester,
Polythioether, Polyether, Polycaprolactame, Polyepoxide, Polyesteramide, Polyurethane
und/oder gegebenenfalls niedermolekulare Di-, Tri- und/oder Tetraalkohole als
Kettenverlängerer und/oder gegebenenfalls Monoamine und/oder Monoalkohole als
Kettenabbrecher, enthalten sind.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane und/oder
Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/Gramm enthalten sind.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysatoren C1) Verbindungen ausgewählt aus Lithiumhydroxid,
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumhydroxid,
Berilliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid,
Bariumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Zinkhydroxid, Lithiummethanolat,
Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat,
Bariummethanolat, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat,
Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Bariummethanolat, Lithiumpropylalkoholat,
Natriumpropylalkoholat, Kaliumpropylalkoholat, Magnesiumpropylalkoholat,
Calciumpropylalkoholat, Bariumpropylalkoholat, Lithiumisopropylalkoholat,
Natriumisopropylalkoholat, Kaliumisopropylalkoholat, Magnesiumisopropylalkoholat,
Calciumisopropylalkoholat, Bariumisopropylalkoholat, Lithium-1-butylalkoholat,
Natrium-1-butylalkoholat, Kalium-1-butylalkoholat, Magnesium-1-butylalkoholat,
Calcium-1-butylalkoholat, Barium-1-butylalkoholat, Lithium-2-butylalkoholat, Natrium-
2-butylalkoholat, Kalium-2-butylalkoholat, Magnesium-2-butylalkoholat, Calcium-2-
butylalkoholat, Barium-2-butylalkoholat, Lithiumisobutylalkoholat,
Natriumisobutylalkoholat, Kaliumisobutylalkoholat, Magnesiumisobutylalkoholat,

Calziumisobutylalkoholat, Bariumisobutylalkoholat, Lithium-tert.-butylalkoholat,
Natrium-tert.-butylalkoholat, Kalium-tert.-butylalkoholat, Magnesium-tert.-
butylalkoholat, Calzium-tert.-butylalkoholat, Barium-tert.-butylalkoholat,
Lithiumphenolat, Natriumphenolat, Kaliumphenolat, Magnesiumphenolat,
5 Calziumphenolat und/oder Bariumphenolat enthalten sind.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysatoren C2) Verbindungen ausgewählt aus Methyltributyl-
ammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhy-
droxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutyl-
ammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid,
Tetraoctylammoniumhydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetra-decyltrihexyl-
ammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid Benzyltrimethyl-
15 ammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammonium-
hydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid,
Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammonium-
fluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und/oder Benzyltrimethylammoniumfluorid
enthalten sind.

- 20 13. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysatoren C3 Verbindungen ausgewählt aus Tetramethylammoniumformiat,
Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumpropionat, Tetramethyl-
25 ammoniumbutyrat, Tetramethylammoniumbenzoat, Tetraethylammoniumformiat, Tetra-
ethylammoniumacetat, Tetraethylammoniumpropionat, Tetraethylammoniumbutyrat,
Tetraethylammoniumbenzoat, Tetrapropylammoniumformiat, Tetrapropylammonium-
acetat, Tetrapropylammoniumpropionat, Tetrapropylammoniumbutyrat, Tetrapropyl-
ammoniumbenzoat Tetrabutylammoniumformiat, Tetrabutylammoniumacetat, Tetrabutyl-
30 ammoniumpropionat, Tetrabutylammoniumbutyrat und/oder
Tetrabutylammoniumbenzoat enthalten sind.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysatoren C4) Verbindungen ausgewählt aus Zinkacetylacetonat und/oder
Lithiumacetylacetonat enthalten sind.

5

15. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator C5) Verbindungen ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat,
Tetrabutylphosphoniumbenzotriazolat, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenyl-
phosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphonium-
decanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid enthalten sind.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

15

dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente D) Verbindungen ausgewählt aus Triglycidyletherisocyanurat
(TGIC), EPIKOTE 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A, Schell),
Versaticsäureglycidylester, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether, POLYPOX R 16
(Pentaerythrittetraglycidylether, UPPC AG) und andere Polypoxytypen mit freien
Epoxygruppen, VESTAGON EP HA 320, (Hydroxyalkylamid, Degussa AG), oder
Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxy-
propyl-2-oxazolin, 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat und/oder
Calziumcarbonat enthalten sind.

20

25 17. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente E) Verbindungen ausgewählt aus Schwefelsäure, Essigsäure,
Benzoësäure, Malonsäure, Terephthalsäure, Copolyester und/oder Copolyamide mit einer
Säurezahl von mindestens 20, enthalten sind.

30

18. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente F) zusätzliche Katalysatoren, Verlaufsmitteln, Lichtschutzmitteln, Füllstoffen und/oder Pigmenten enthalten sind.

5 19. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Extruder als Aggregat eingesetzt wird.

10 20. Verfahren nach Anspruch 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass Ein- oder Mehrschneckenextruder, insbesondere Zweischneckenextruder, Planetwalzenextruder oder Ringextruder eingesetzt werden.

15 21. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verweilzeit der Einsatzstoffe in den oben genannten Aggregaten 3 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt 3 Sekunden bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 5 bis 180 Sekunden beträgt.

20 22. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mischen bei einer Temperatur unterhalb von 170 °C erfolgt.

25 23. Feste hochreaktive Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen, erhalten durch Mischen von

A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 30 130 °C,
und

B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH/Gramm,

C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators

5 C1) der Formel $M(OR^1)_n(OR^2)_m(OR^3)_o(OR^4)_p(OR^5)_q(OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 – 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können,
und/oder

15

C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,
und/oder

20

C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$

25

30

verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,
und/oder

- 5 C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel Mⁿ⁺ (acac)_n, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit n = 1-6, und acac als Bis-(2,4-pentandionato),
- 15 C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel [PR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵]⁻, wobei R¹ – R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH, F, oder R⁶COO bedeutet mit R⁶ gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,,
- 25 30 so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

5

- D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt.
- E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
- F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,

15

in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Kneter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) der bereits teilweise oder vollständig im Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B), D), E) und/oder F), nachträglich dem Mischaggregat zugegebenen und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung.

20

24. Feste hochreaktive Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verbindungen A) bis F) nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 22 enthalten sind.
25. Verwendung der festen, Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, zur Herstellung von Pulverlacken.

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen haltiger Polyurethanzusammensetzungen.

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen haltiger Polyurethanzusammensetzungen, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, derartige Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Pulverlackbeschichtungen, die zu hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen Lackfilmen vernetzen.